

1/2 (1/1 WFL) - (C) WFL / DERWENT
 AN - 1996-395420 [40]
 AP - FR19950001663 19950214
 PR - FR19950001663 19950214
 TI - Forming protective coating on zinc (alloy) component - by applying
 pulsed electric field between component and electrode in chromic acid
 and phosphoric acid bath
 IW - FORMING PROTECT COATING ZINC ALLOY COMPONENT APPLY PULSE ELECTRIC
 FIELD COMPONENT ELECTRODE CHROMIC ACID PHOSPHORIC ACID BATH
 IN - SCHMITZ T
 PA - (ELEC-N) ELECTRO RECH
 PN - **FR2730506** A1 19960814 DW199640 C25D11/34 009pp
 ORD - 1996-08-14
 IC - C25D11/02 ; C25D11/34
 FS - CPI
 DC - M11
 AB - FR2730506 A protective coating comprising $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ and ZnCr_2O_7 , is
 formed on top of a layer of Zn (alloy), which itself coats an Fe or
 steel component (P), by submerging the component and a stainless steel
 electrode (3) in an aq. bath (2) contg. 5-100 g/l of chromic acid and
 5-100 g/l of phosphoric acid, and applying a pulsed electric potential
 of 2-10 V between component (P) and electrode (3). (simplified and i)

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 730 506

(21) N° d'enregistrement national :

95 01663

(51) Int Cl⁸ : C 25 D 11/34, 11/02

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 14.02.95.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 14.08.96 Bulletin 96/33.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : ELECTRO RECHERCHE — FR.

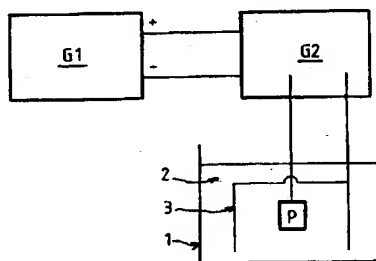
(72) Inventeur(s) : SCHMITZ THIERRY.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : CABINET HERRBURGER.

(54) PROCÉDE DE PASSIVATION D'UNE PIÈCE REVÊTUE D'UNE COUCHE DE ZINC OU DE ZINC ALLIÉ.

(57) Procédé de passivation d'une pièce revêtue d'une
couche de zinc ou de zinc allié, caractérisé en ce que:
- on plonge la pièce à traiter dans une solution aqueuse
renfermant entre 5 et 100 g/l d'acide chromique et entre 5
et 100 g/l d'acide phosphorique,
- on relie cette pièce à un pôle positif d'un générateur de
courant pulsé associé à un générateur de courant continu
et dont l'autre pôle est relié à une contre-électrode en un
matériau neutre plongeant également dans la solution
aqueuse, et
- on applique, entre la pièce et la contre-électrode, un
courant pulsé sous une tension de l'ordre de 3 à 10 volts
permettant de déposer par voie électrolytique, sur le zinc
ou le zinc allié, un film de passivation essentiellement à
base de phosphate et de dichromate de zinc permettant de
protéger la pièce contre la corrosion et d'accroître sa durée
de vie.



FR 2 730 506 - A1



« Procédé de passivation d'une pièce revêtue d'une couche de zinc ou de zinc allié »

La présente invention concerne un procédé de passivation d'une pièce revêtue d'une couche de zinc ou de zinc allié.

Il est bien connu que, dans tous les domaines de l'industrie telle qu'à titre d'exemple l'automobile, l'électroménager, la conserverie ..., il est nécessaire de protéger les pièces en fer, en fonte ou en acier contre la corrosion.

Parmi les procédés les plus couramment utilisés pour effectuer cette protection, on peut mentionner la galvanisation qui est connue depuis déjà de nombreuses dizaines d'années.

Cette opération, qui consiste à recouvrir les pièces à protéger d'une couche de protection à base de zinc, peut s'effectuer soit par trempage dans un bain de zinc fondu (ou enduction au rouleau) soit par électrozincage. Le dépôt, qui doit être d'épaisseur contrôlée, peut ou non être réalisé sur toutes les faces de la pièces. Il est constitué de zinc pur ou additionné d'éléments tels, qu'à titre d'exemple, le nickel, l'aluminium, l'étain, le cuivre, le plomb, le fer ou encore le cobalt.

La galvanisation permet de revêtir les pièces d'une couche de zinc ou de zinc allié ayant un aspect brillant et une épaisseur homogène.

Les spécialistes ont, cependant, constaté que les pièces ayant subi le traitement de galvanisation demeurent souvent encore trop sensibles à la corrosion et ont pour cette raison proposé de les revêtir d'un film inhibiteur complémentaire, essentiellement à base d'oxydes métalliques qui est nommé « film de passivation ».

Le procédé classique de passivation de pièces en zinc ou zinc allié consiste à les plonger dans une solution d'acide chromique de façon à les revêtir par réaction chimique d'un film inhibiteur de corrosion à base de chromate et de dichromate de zinc.

Cette réaction chimique est, toutefois, très difficile à maîtriser et le film passivant ainsi obtenu est très souvent fragile et de faible épaisseur, et par suite, n'assure pas la protection souhaitée.

La présente invention a pour objet de remédier à cet inconvénient en proposant un procédé nouveau de passivation de zinc ou de zinc allié permettant de mieux maîtriser la réaction de formation du film passivant et ainsi d'en améliorer la performance vis-à-vis de la résistance à la corrosion.

L'invention s'applique tout particulièrement à des pièces ayant subi une galvanisation préalable mais n'est, bien entendu, pas limitée à de telles pièces et peut également s'appliquer au traitement d'articles en zinc ou zinc allié.

Le procédé conforme à l'invention est caractérisé par la mise en oeuvre des étapes suivantes :

- on plonge la pièce à traiter dans une solution aqueuse renfermant entre 5 et 100 g/l d'acide chromique et entre 5 et 100 g/l d'acide phosphorique,
- on relie cette pièce à un pôle d'un générateur de courant pulsé associé à un générateur de courant continu et dont l'autre pôle est relié à une contre-électrode en un maté-

riau neutre plongeant également dans la solution aqueuse,
et

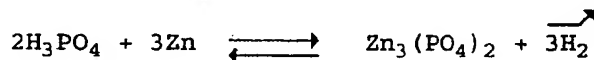
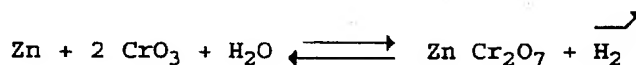
- on applique, entre la pièce et la contre-électrode, un
courant pulsé sous une tension de l'ordre de 3 à
10 volts.

On a pu vérifier que la mise en oeuvre de ce
procédé permet de déposer par voie électrolytique, sur le
zinc ou le zinc allié, un film de passivation essentielle-
ment à base de phosphate et de dichromate de zinc présen-
tant une très bonne tenue à la corrosion et permettant
d'obtenir un accroissement sensible de la durée de vie de
la pièce ainsi revêtue.

La caractéristique essentielle du procédé con-
forme à l'invention est liée à l'utilisation de courant
pulsé : on a en effet constaté qu'en l'absence de courant
pulsé, il est impossible d'obtenir une passivation du zinc
au pH de la solution aqueuse chromique/phosphorique, la
couche superficielle de chromate qui se forme immédiatement
bloquant la poursuite de la réaction.

Au contraire, la mise en oeuvre d'un courant
pulsé permet d'activer l'oxydation anodique du zinc en ions
 Zn^{2+} et sa dissolution ainsi que la formation de dichromate
et de phosphate.

On a pu vérifier que, lors de la mise en oeuvre
du procédé conforme à l'invention, les réactions qui se
produisent au sein de la solution électrolytique sont es-
sentiellement les suivantes :



En conséquence, au niveau de la contre-
électrode qui peut être réalisée dans tout matériau inerte

dans la solution, notamment en graphite ou plus avantageusement en acier inoxydable, on observe un dégagement d'hydrogène tandis que le film passivant recherché vient s'appliquer sur la pièce.

5 Selon une autre caractéristique de l'invention, la fréquence du courant pulsé est de l'ordre de 0,1 à 1 kHz pour les fréquences anodiques et cathodiques et plus particulièrement environ 1 kHz en fréquence anodique et environ 0,2 kHz en fréquence cathodique.

10 Selon une autre caractéristique de l'invention, la durée de chaque impulsion de courant est de l'ordre de 1 à 10 ms.

 Selon une autre caractéristique de l'invention, la densité de courant moyenne est comprise entre 1 et 5 A/dm².

15 On a, en effet, pu vérifier que le choix susmentionné des différents paramètres du courant pulsé permet d'obtenir un film passivant particulièrement satisfaisant.

 On a, également, pu vérifier que la durée de traitement de la pièce doit, de préférence, être de l'ordre de 1 à 5 mn.

 Les caractéristiques du procédé qui fait l'objet de l'invention seront décrites plus en détail en se référant aux dessins annexés dans lesquels :

- 25 - la figure 1 est un schéma représentant une installation permettant la mise en oeuvre du procédé,
 - la figure 2 est un diagramme (t/V) correspondant au courant appliqué.

 Selon la figure 1, le procédé est mis en oeuvre dans une installation essentiellement constituée par une cuve électrolytique 1 remplie d'une solution aqueuse 2 renfermant entre 5 et 100 g/l d'acide chromique et entre 5 et 100 g/l d'acide phosphorique ainsi que par un générateur de courant pulsé G₂ associé à un générateur de courant continu G₁.

35

La pièce à traiter P plonge dans la solution 2 et est reliée au générateur G_2 . Ce générateur est, en outre, relié à une contre-électrode 3, de préférence en acier inoxydable, qui plonge dans la solution 2 et entoure la pièce P.

Selon la figure 2, le générateur G_1 délivre une tension continue V_0 à laquelle le générateur G_2 superpose cycliquement une tension sous forme d'un train d'impulsions.

Par suite, le générateur G_2 applique, entre la pièce P et la contre-électrode 3, un courant pulsé pouvant être représenté par les caractéristiques suivantes :

- Tension : 3 à 10 volts,
- Fréquence anodique : 1 kHz,
- Fréquence cathodique : 0,2 kHz
- Durée de chaque impulsion : 1 à 10 ms.
- Densité de courant moyenne : 1 à 5 A/dm².

La solution électrolytique 2 se trouve partiellement dissociée et renferme, en particulier, des ions H^+ des $Cr_2O_7^{2-}$ et des ions PO_4^{3-} .

Sous l'action du courant pulsé susmentionné, les ions H^+ ainsi que les anions $Cr_2O_7^{2-}$ et PO_4^{3-} migrent vers la pièce P pour former le film passivant recherché et dégager de l'hydrogène.

Il est à noter que la pièce P passe alternativement du + au - suivant le train d'impulsions généré par le générateur à courant pulsé G_2 .

R E V E N D I C A T I O N S

1°) Procédé de passivation d'une pièce revêtue d'une couche de zinc ou de zinc allié, caractérisé en ce que :

- 5 - on plonge la pièce à traiter dans une solution aqueuse renfermant entre 5 et 100 g/l d'acide chromique et entre 5 et 100 g/l d'acide phosphorique,
- on relie cette pièce à un pôle d'un générateur de courant pulsé associé à un générateur de courant continu et dont
- 10 l'autre pôle est relié à une contre-électrode en un matériau neutre plongeant également dans la solution aqueuse, et
- on applique, entre la pièce et la contre-électrode, un courant pulsé sous une tension de l'ordre de 3 à 10 volts
- 15 permettant de déposer par voie électrolytique, sur le zinc ou le zinc allié, un film de passivation essentiellement à base de phosphate et de dichromate de zinc permettant de protéger la pièce contre la corrosion et d'accroître sa durée de vie.

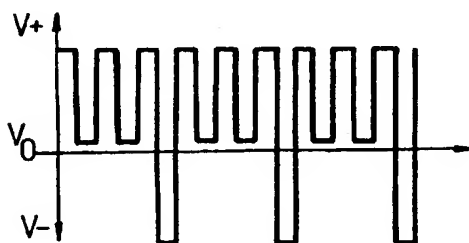
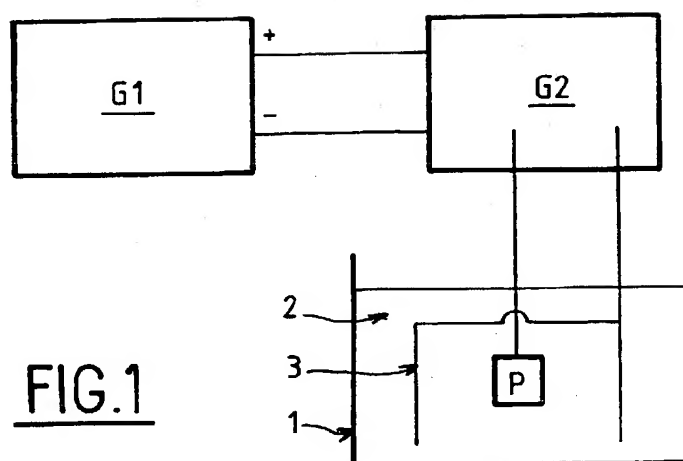
20 2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la fréquence du courant pulsé est de l'ordre de 0,1 à 1 kHz pour les fréquences anodiques et cathodiques.

25 3°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la durée de chaque impulsion de courant est de l'ordre de 1 à 10 ms.

4°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la densité de courant moyenne est comprise entre 1 et 5 A/dm².

30 5°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on traite la pièce pendant 1 à 5 mn.

1/1

FIG.2

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2730506

N° d'enregistrement
national

FA 510602
FR 9501663

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	FR-A-1 380 242 (THE CONSOLIDATED MINING AND SMELTING COMPANY OF CANADA LTD) ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 33 (C-472) 30 Janvier 1988 & JP-A-62 180 097 (NIPPON STEEL CORP) 7 Août 1987 * abrégé * -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		C25D
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
5 Octobre 1995		Nguyen The Nghiep, N
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : portés à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1500 (04.82) (P04C13)